

## МАТЕМАТИЧНА МОДЕЛЬ ПРОЦЕСУ РОЗЧИНЕННЯ РУТИЛУ СУЛЬФАТНО-ФЛУОРИДНИМ СПОСОБОМ

Ніколенко М. В., Дубенко А. В., Лабяк О. В., Вашкевич О. Ю.

## МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА РАСТВОРЕНИЯ РУТИЛА СУЛЬФАТНО-ФТОРИДНЫМ СПОСОБОМ

Николенко Н. В., Дубенко А. В., Лабяк О. В., Вашкевич Е. Ю.

## MATHEMATICAL MODEL OF RUTILE DISSOLUTION PROCESS BY SULFATE-FLUORIDE METHOD

Nikolenko M., Dubenko A., Labyak O., Vashkevich O.

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»  
Дніпро, Україна  
[anastasiia.dubenko@gmail.com](mailto:anastasiia.dubenko@gmail.com)

*Розроблена математична модель для сульфатно-флуоридного способу розчинення рутилу. В рамках відомих моделей було виведено рівняння для спостережуваної швидкості гетерогенного процесу, що описується загальною схемою:  $A_{тв} + B_{рід} + C_{рід} = D_{рід}$ . Встановлено, що процес в умовах присутності флуорид-іонів в розчині протікає в кінетичному режимі.*

**Ключові слова:** рутил, вилуговування, спостережувана швидкість процесу, кінетичний режим

*Разработана математическая модель сульфатно-фторидного способа растворения рутила. В рамках известных моделей было выведено уравнение для наблюдаемой скорости гетерогенного процесса, который описывается общей схемой:  $A_{тв} + B_{ж} + C_{ж} = D_{ж}$ . Установлено, что в условиях присутствия фторид-ионов в растворе процесс протекает в кинетической режиме.*

**Ключевые слова:** рутил, выщелачивание, наблюдаемая скорость процесса, кинетический режим

*The mathematical model of a rutile dissolution process by sulfate-fluoride method has been developed. The equation for the observed rate of the heterogeneous process was obtained within the framework of known models. Investigated heterogeneous process can be described by the general scheme:  $A_{solid} + B_{liquid} + C_{liquid} = D_{liquid}$ . The process at the presence of fluoride ions in solution is occurred was established to be in the kinetic mode.*

**Keywords:** rutile, leaching, observed process rate, kinetic mode

### Вступ

Діоксид титану є одним з найпоширеніших продуктів хімічної промисловості, що використовується в якості білого пігменту у виробництві паперу, лаків, фарб, харчових добавок, косметичних виробів та ін. В Україні виробництво пігментного  $TiO_2$  відбувається за сульфатною технологією з використанням ільменітових

концентратів Іршинського та Малишевського родовищ. Ільменіт з останнього родовища відноситься до так званого зміненого (лейкоксенізованого) ільменіту, що в своєму складі може містити близько 60% рутилу [1]. Це призводить до низької розкриваності рудної сировини, що в свою чергу збільшує накопичення промислових шламів. Також, дослідженнями закономірностей механічної активації ільменіту Малишевського родовища встановили, що подрібнення рудного концентрату призводить до двох протилежних ефектів: збільшується швидкість його розчинення в сульфатній кислоті і одночасно знижується ступінь використання рудної сировини з причини підвищення в ній частки нерозчинного рутилу [2]. На нашу думку, покращити технологічні показники процесу вилучення титану з рудної сировини можливо шляхом додавання фторуєчого агента у реакційну суміш, що може забезпечити максимальний ступінь вилучення цільового компонента. Також сульфатно-флуоридний спосіб дозволить додатково вилучати титан з виробничих шламів, що в своїй більшості складаються з непертвореного на попередніх стадіях рутилу. Виходячи з цього, необхідним є встановлення механізму та визначення умов процесу вилуговування титану. Таким чином, в даній роботі поставлена задача розробити математичну модель процесу розчинення рутилу сульфатно-флуоридним способом.

### **Методика експерименту**

Дослідження процесу вилуговування рутилу сульфатно-флуоридним способом проводили в ізотермічних умовах (в інтервалі температур 70...165°C) з використанням тefлонових реакторів без примусового перемішування реакційних сумішей. Процес сульфатизації проводили в надлишку сульфатної кислоти з початковою концентрацією 85% мас. В якості фторуєчого агента в реакційну суміш вводили фторид натрію в мольному співвідношенні  $Ti : F = 1 : 2$ . Після закінчення процесу вилуговування реакційну суміш розбавляли 5%-вою сульфатною кислотою, після чого суспензію центрифугували і спектрофотометрично визначали вміст солей титану у вигляді пероксидного комплексу.

### **Результати досліджень та їх обговорення**

#### ***1. Дослідження кінетики вилуговування рутилу сульфатно-флуоридним способом***

Дослідження процесу сульфатизації рутилу проводили в інтервалі температур 70...165°C з використанням 85%-вої сульфатної кислоти та мольного співвідношення  $Ti : F = 1 : 2$ , без перемішування реакційної суміші. На рис.1 представлено приклади кінетичних кривих для сульфатизації рутилу.

Як видно з експериментальних даних, найбільший ступінь вилучення титану в розчин досягається при перебігу процесу сульфатизації при 100°C. Температури вище 100°C інтенсифікують випаровування флуорид-іонів. Температура нижче 100°C, на наш погляд, уповільнює протікання екзотермічної реакції.

Встановлено, що залежності  $X(t)$  мають форму випуклих кривих, а з моменту протікання процесу більше 3 годин стають практично лінійними. Відомо, що в кислому середовищі флуорид-іони будуть знаходитися переважно в формі молекул HF, тому лінійний характер кривих може бути пов'язаний з гальмуванням процесу через зниження вмісту флуору внаслідок хімічної реакції з  $TiO_2$  та випаровування з реакційного середовища в формі HF.

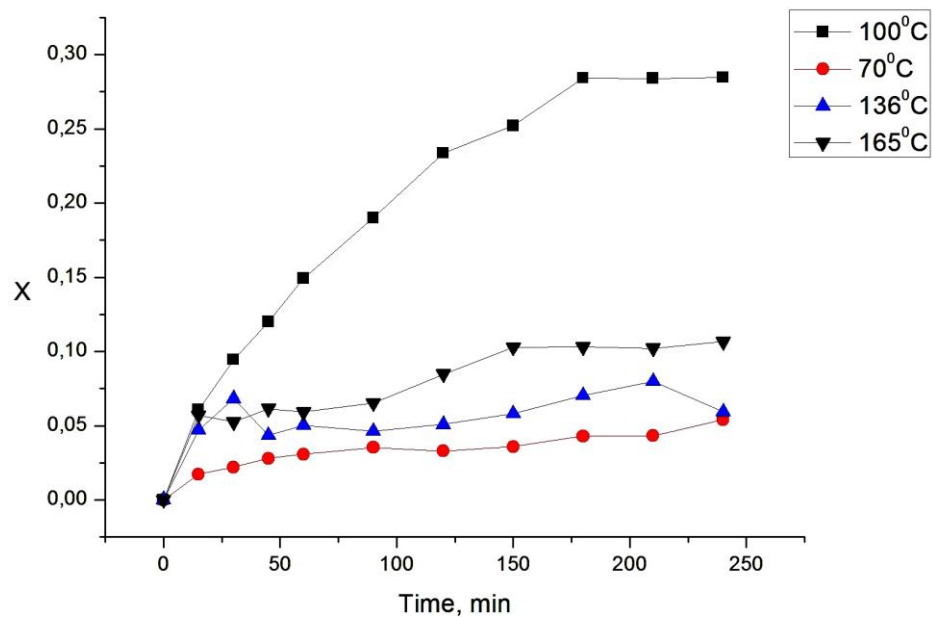


Рис. 1. Залежність ступеню вилучення титану від часу за наступних умов сульфатизації:  $t = 70 - 165^{\circ}\text{C}$ ,  $\omega(\text{H}_2\text{SO}_4) = 85\%$  мас., мольне співвідношення реакційної суміші  $\text{Ti} : \text{F} = 1 : 2$

З метою визначення шляхів оптимізації процесу вилучення титану в розчин представляється інтерес визначити природу лімітуючих стадій процесу. На нашу думку, математичний опис процесу, що досліджується, можливо будувати за умов стаціонарності процесу. Річ у тому, що попередні дослідження розчинності сульфату натрію в 85%-ному розчині  $\text{H}_2\text{SO}_4$  свідчать, що за даних умов  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  є твердою речовиною, що може блокувати розчинність  $\text{NaF}$ . Тому, при формуванні шару  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  на поверхні часток  $\text{NaF}$  концентрацію іонів фтору в розчині можна вважати сталою величиною до моменту їх повного розчинення.

## 2. Математична модель процесу розчинення рутилу сульфатно-флуоридним способом

Складемо математичний опис процесу вилуговування в наступних початкових умовах: реакційна суміш складається з  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{NaF}$  та розчину  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , початкові концентрації ( $C_0$ ) флуорид-іонів в розчині та сульфатної кислоти постійні, реакційна суміш не перемішується. Загальна схема гетерогенного процесу:

$$A_{\text{тв}} + B_{\text{рід}} + C_{\text{рід}} = D_{\text{рід}}$$

Виходячи з умов стаціонарності, згідно якого швидкості усіх послідовних стадій процесу рівні між собою ( $w_1 = w_2 = w_3 = w_{\text{спост}}$ ) і які визначають спостережувану швидкість процесу, запишемо:

$$\begin{cases} w_1 = \beta(C_{\text{F}^-}^0 - C_{\text{F}^-}) \\ w_2 = k_1 C_{\text{F}^-}^0 \\ w_3 = k_2 C_{\text{H}_2\text{SO}_4}^0 \end{cases} \quad (1)$$

де  $w_1$  – швидкість переносу (дифузія) іонів фтору з поверхні NaF в реакційне середовище;  $w_2$  – швидкість хімічної реакції іонів фтору з рутилом з утворенням проміжного продукту  $TiOF_2$ ;  $w_3$  – швидкість хімічної реакції проміжного продукту з сульфатною кислотою, утворення  $TiOSO_4$ .

Складемо рівняння швидкості для всіх стадій процесу:

$$\begin{cases} w_1 = \beta(C_{F^-}^0 - \frac{k_2}{k_1} C_{H_2SO_4}) \\ w_2 = k_1 C_{F^-}^0 \\ w_3 = k_2 C_{H_2SO_4}^0 \end{cases} \quad (2)$$

З урахуванням поверхні зерна рутилу, введенням поверхневої константи швидкості реакції та безрозмірного радіусу, отримаємо:

$$\begin{cases} w_1 = -\frac{dN_{F^-}}{dt} = 4\pi R^2 \beta (C_{F^-}^0 - \frac{k_2}{k_1} C_{H_2SO_4}^0) \\ w_2 = -\frac{dN_{F^-}}{dt} = 4\pi R^2 k_{1f} z_f^2 C_{F^-}^0 \\ w_3 = -\frac{dN_{H_2SO_4}}{dt} = 4\pi R^2 k_{2f} z_f^2 C_{H_2SO_4}^0 \end{cases} \quad (3)$$

Вирішивши систему рівнянь, отримаємо:

$$W_{\text{спост}} = \frac{1}{\frac{1}{\beta F_R} + \frac{1}{k_{1f} z_f^2 F_R} + \frac{1}{k_{2f} z_f^2 F_R}} (C_{F^-}^0 + C_{H_2SO_4}^0) \quad (4)$$

Для більш детального аналізу процесу необхідно мати рівняння, що пов'язує швидкість процесу зі ступенем перетворення твердого реагенту  $W_{\text{спост}} = f(X)$ . Виходячи з того, що кількість моль рутилу  $N_{\text{рут}} = \rho_{\text{рут}} \cdot V_{\text{рут}}$ , отримаємо:

$$x_{TiO_2} = \frac{N_{TiO_2}^0 - N_{TiO_2}}{N_{TiO_2}^0} = \frac{V_{TiO_2}^0 - V_{TiO_2}}{V_{TiO_2}^0} = 1 - \frac{4/3 \pi r_f^3}{4/3 \pi R^3} = 1 - \left(\frac{r_f}{R}\right)^3 = 1 - z_f^3 \quad (5)$$

Звідки:

$$z_f = (1 - x_{TiO_2})^{1/3} \quad (6)$$

Тоді  $W_{\text{спост}} = f(X)$  приймає вигляд:

$$W_{\text{спост}} = \frac{1}{\frac{1}{\beta F_R} + \frac{k_{1f} + k_{2f}}{k_{1f} k_{2f} F_R (1 - x_{TiO_2})^{2/3}}} (C_{F^-}^0 + C_{H_2SO_4}^0) \quad (7)$$

З отриманого рівняння спостережуваної швидкості видно, що процес, показаний на схемі, контролюється як дифузійною, так і кінетичною областями. Також слід зазначити, що для розрахунку швидкості процесу необхідно урахувати концентрації як фторидів, так і сульфатної кислоти.

Для аналізу перебігу процесу та можливих шляхів його інтенсифікації визначимо рівняння для часу, необхідного для досягнення заданого ступеня перетворення рутилу:

$$t_{\text{п}} = \frac{\rho_{\text{TiO}_2} R}{3\beta(C_{\text{F}^-}^0 + C_{\text{H}_2\text{SO}_4}^0)} + \frac{\rho_{\text{TiO}_2} R}{k_{2f}(C_{\text{F}^-}^0 + C_{\text{H}_2\text{SO}_4}^0)} + \frac{k_{1f}\rho_{\text{TiO}_2} R}{k_{2f}(C_{\text{F}^-}^0 + C_{\text{H}_2\text{SO}_4}^0)} = t_{\text{п1}} + t_{\text{п2}} + t_{\text{п3}} \quad (8)$$

$$t_{\text{п}} = t_{\text{п1}}X_{\text{TiO}_2} + t_{\text{п2}} \left[ 1 - (1 - X_{\text{TiO}_2})^{1/3} \right] + t_{\text{п3}} \left[ 1 - (1 - X_{\text{TiO}_2})^{1/3} \right] \quad (9)$$

### 3. Визначення механізму процесу розчинення рутилу

З метою визначення ймовірних способів оптимізуючої дії на процес сульфатизації рутилу представляло інтерес визначити природу лімітуючих стадій процесу. Для аналізу одержаних кінетичних даних використовували різні рівняння, які застосовуються для опису топохімічних реакцій: Яндера, анти-Яндера, Журавлева–Лесохіна–Темпельмана, Єрофєєва–Авраамі, Гинстлінга–Броунштейна, “стискаючої сфери” та ін. Статична обробка одержаних даних по дисперсійному співвідношенню Фішера при рівні значимості 0,05 показала, що гіпотеза лінійності може бути прийнята для більшості відомих рівнянь, однак значення їх коефіцієнтів кореляції суттєво різняться. Найкращі результати при описі швидкості процесу розчинення рутилу сульфатно-флуоридним способом отримані за рівняннями моделі «стискаючої сфери». На рис. 2 в якості приклада показані експериментальні дані для процесу сульфатизації рутилу з мольним співвідношенням  $\text{Ti} : \text{F} = 1 : 2$  в 85%-ній сульфатній кислоті при температурі  $100^\circ\text{C}$  в координатах цих рівнянь.

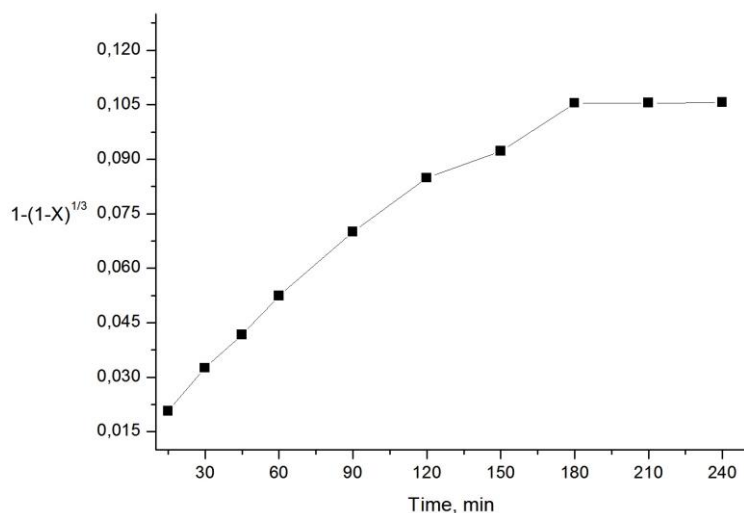


Рис. 2. Залежність ступеню видалення титану від часу в координатах рівнянь моделі «стискаючої сфери» з лімітуючою стадією хімічної реакції

Згідно із проведеними розрахунками, ділянка кривої  $X(t)$  в момент часу 15...90 хвилин щонайкраще описується кінетичним рівнянням моделі «стискаючої сфери» з лімітуючою стадією хімічної реакції. На момент часу 0...15 хвилин процес не узгоджується з умовами стаціонарності, оскільки в розчині відсутні флуорид-іони. При тривалості процесу більше 90 хв. флуорид-іони, що зв'язані в молекули HF, випаровуються з реакційного середовища, що спричиняє зміну режиму процесу.

### Висновки

Запропоновано математичну модель розчинення рутилу сульфатно-флуоридним способом. Показано, що на першому етапі процесу експериментальні дані добре описуються кінетичними рівняннями моделі «стискаючої сфери» з лімітуючою стадією хімічної реакції, а з моменту випаровування флуоридів режим процесу змінюється. Прискорити процес на першій стадії можливо за рахунок збільшення концентрації реагента-активатора (NaF) або питомої поверхні рутилу.

### Література

1. *Производство двуокиси титана пигментной сульфатным способом* / В. Н. Скомороха, В. Г. Зареченный, И. П. Воробьева, С. В. Вакал. – Сумы: АТЗТ "Арсенал-Пресс", 2002. – 204 с.
2. *Влияние механической активации ильменита Малышевского месторождения на его фазовый состав и скорость сульфатизации* / Ю. В. Калашников, Н. В. Николенко, А. С. Качалова и др. // Вопросы химии и хим. технологии. – 2015. – № 5. – С. 57–69.
3. *Царева З. М. Теоретические основы химической технологии* / З. М. Царева, Е. И. Орлова // К. : Вища шк. Главное изд-во. – 1986. – 271 с.

### МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕАКТОРА НИТРОВАНИЯ 2-ЭТИЛГЕКСАНОЛА ПО ДАННЫМ КИНЕТИКИ В МИКРОРЕАКТОРЕ

Кондратов С. А.<sup>1)</sup>, Хлякина Т. Н.<sup>2)</sup>, Островка Я. В.<sup>2)</sup>

### МОДЕЛЮВАННЯ РЕАКТОРА НІТРУВАННЯ 2-ЕТИЛГЕКСАНОЛА ЗА ДАНИМИ КІНЕТИКИ У МІКРОРЕАКТОРІ

Кондратов С. О.<sup>1)</sup>, Хлякіна Т. М.<sup>2)</sup>, Островка Я. В.<sup>2)</sup>

### MODELING OF THE REACTOR OF NITRATION OF 2-ETHYLHEXANOL FROM KINETIC DATA IN MICROREACTOR

Kondratov S.<sup>1)</sup>, Khliakina T.<sup>2)</sup>, Ostrovka Ya.<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Інститут хімічних технологій

Восочноукраїнського національного університета ім. В. Даля

г. Рубежное, Україна

[kondratovsa@gmail.com](mailto:kondratovsa@gmail.com)

<sup>2)</sup> ООО «Научно-производственное предприятие «Заря»

г. Рубежное, Україна